

93929 ic



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 02 506 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 198 02 506.8
⑳ Anmeldetag: 23. 1. 98
㉑ Offenlegungstag: 29. 7. 99

⑤ Int. Cl.⁶:
C 23 C 16/30
C 23 C 16/50
B 65 D 65/42
C 08 J 7/18
C 08 J 7/12
C 08 J 7/06

DE 198 02 506 A 1

⑦ Anmelder:
Leybold Systems GmbH, 63450 Hanau, DE

⑦ Erfinder:
Grünwald, Heinrich, Dr., 61194 Niddatal, DE

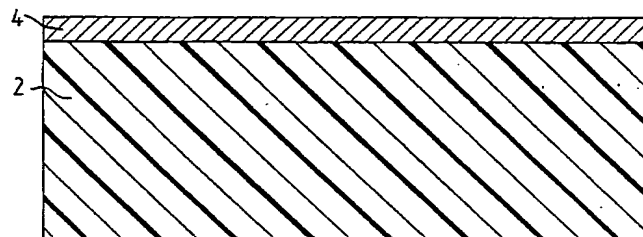
⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	195 48 160 C1
DE	195 02 103 A1
DE	44 38 359 A1
= EP	07 09 485 A1
DE	44 04 690 A1
DE	41 02 367 A1
DE	32 42 229 A1
CH	6 81 530 A5
US	54 22 185 A
EP	05 50 039 A2
EP	05 02 385 A1
WO	89 01 957 A1
WO	88 08 439 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤ Metallhaltige Barrierschicht für Verpackungsmaterial und Verfahren zur Herstellung einer metallhaltigen Barrierschicht für Verpackungsmaterial

⑤ Die Erfindung behandelt ein Verfahren zur Herstellung von Barrierschichten (4) für Gase und Dämpfe auf Kunststoffsubstraten (2), insbesondere Kunststofffolien und -formkörper. Hierzu wird auf dem Substrat (2) mittels eines Gasphasenabscheidungsverfahrens mindestens eine Barrierschicht (4) aufgebracht, die aus einer anorganischen Matrix, bestehend aus einem Oxid, z. B. Silizium-, Bor-, Aluminium-, Titan- oder Zinnoxid, einem Nitrid oder Oxinitrid sowie einem Kohlenstoffanteil besteht oder alternativ auch einen Anteil eines Metalls aufweist. Die Barrierschicht (4) wird mittels eines PCVD-Abscheidungsprozesses unter Verwendung eines die obigen Substanzen enthaltenden Reaktivgases unter Zufuhr von Mikrowellenenergie auf dem Kunststoffsubstrat (2) abgeschieden. Die derartig erzeugten Schichten (4) weisen eine hohe Sperrwirkung gegenüber der Permeation von Gasen, insbesondere gegenüber Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf auf, welche durch Einlagerung der Zusatzmetalle Kupfer und/oder Zink in die anorganische Matrix weiter erhöht wird. Die Barrierschichten (4) werden zur Herstellung von dünnwandigen Verpackungen, wie z. B. Folien, oder zur Herstellung von Behälterwandungen für z. B. CO₂-haltige Erfrischungsgetränke aufnehmende Behälter verwendet.



DE 198 02 506 A 1

Die Erfindung betrifft eine für sichtbares Licht und Mikrowellen transparente Barrierschicht auf Kunststoffsubstraten, welche die Permeation von gasförmigen und/oder flüssigen Stoffen, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff, Wasserdampf und von CO_2 , durch das beschichtete Substrat hemmt.

Die für Verpackungen oder als Behälter üblicherweise verwendeten Kunststoffe sind in aller Regel nicht hinreichend diffusionsdicht für flüchtige Substanzen wie Kohlenstoffe oder Aromen und Duftstoffe sowie gegenüber Gasen wie Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf. Dieses macht sich insbesondere bei dünnwandigen Verpackungen, wie z. B. Folien oder unter Gasdruck stehenden Verpackungen, welche z. B. CO_2 -haltige Erfrischungsgetränke enthalten, besonders nachteilig bemerkbar.

Es ist deshalb bekannt, Kunststoffverpackungen mit Diffusionsbarrierschichten zu versehen. Optisch transparente Barrierschichten werden in bekannter Weise durch Aufdampfen von Metalloxiden, meist Al_2O_3 oder unterstöchiometrisches Siliziumoxid, SiO_x , auf die Substratoberflächen hergestellt.

Alternativ werden auch quarzähnliche SiO_2 -Schichten durch einen plasmachemischen Gasphasenabscheidungsprozeß ("Plasma Chemical Vapor Deposition", PCVD) aus einer Organosiliziumverbindung mit einem Überschuß an Sauerstoff unter Zusatz von Helium hergestellt, wie der Veröffentlichung J. T. Felts: "Transparent Gas Barrier Technologies", Society of Vacuum Coaters 33rd Ann. Tech. Conf. Proc. (1990), 184-193 und der EP 299 754 B1 zu entnehmen ist. Die mittels PCVD-Verfahren hergestellten SiO_2 -Schichten weisen gegenüber aufgedampften SiO_x -Schichten eine höhere optische Transparenz und eine deutlich verbesserte Sperrwirkung und auch Reißfestigkeit auf. Nachteilig ist jedoch, daß mit der gemäß diesen zitierten Arbeiten verwendeten Plasmaerzeugung durch eine Anregungsfrequenz von ca. 40 kHz mit Magnetfeldverstärkung nur eine niedrige Beschichtungsrate erzielt werden kann, die dieses Verfahren für viele Anwendungen unwirtschaftlich macht, da der Beschichtungsvorgang zeitaufwendig ist.

In der PCT/US 97/05061 wird die Herstellung von Barrierschichten gegen Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid beschrieben, wobei ein Kunststoffmaterial mit amorphem Nylon vorbeschichtet wird und anschließend durch ein PCVD-Verfahren mit einer Silizium- oder Aluminiumoxidschicht oder einer Mischung hieraus beschichtet wird.

Nach der EP 0 460 796 A2 wird die Barrierewirkung gegen Sauerstoff und Wasserdampf einer mit einem Vakuumverfahren, nämlich durch Bedampfen und Kathodenzerstäubung aufgetragenen, glasartigen SiO_2 -Schicht verbessert, indem mindestens ein Metall aus der Gruppe Antimon, Aluminium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Indium, Eisen, Blei, Mangan, Zinn, Titan, Wolfram, Zink und Zirkonium in die Schicht eingelagert wird.

In der DE 44 04 690 A1 wird ein Verfahren zur Erzeugung von Sperrschichten auf Kunststoffsubstraten gegen Gase und Dämpfe angegeben, bei dem ein Schichtsystem bestehend aus mindestens zwei Schichten, nämlich mindestens einer Grundsicht und einer Deckschicht, aufgebracht wird. Hierbei wird die Grundsicht als siliziumorganische, also kohlenstoffhaltige Schicht mittels PCVD aus einem siliziumhaltigen Reaktivgas und die Deckschicht mit einem beliebigen Vakuumbeschichtungsverfahren, wie z. B. Aufdampfen, Kathodenzerstäubung oder bevorzugt PCVD, als kohlenstoffarme Metalloxidschicht aufgebracht. Zur Durchführung der PCVD-Prozesse wird dem Plasma unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung mit einem Radiofrequenzmagnetron Energie zugeführt.

In der DE 44 38 359 A1 wird ein ähnliches Schichtsystem auf Kunststoffbehältern beschrieben, das sich aus sequentiell angeordneten organischen und auch siliziumorganischen Polymeren sowie aus anorganischen Oxiden zusammensetzt. Die Schichten werden mittels physikalischer Gasphasenabscheidung ("Physical Vapor Deposition", PVD) oder PCVD, insbesondere PICVD ("Plasma Impulse Chemical Vapor Deposition") hergestellt, wobei das Plasma durch Mikrowellen angeregt wird.

Den vorgenannten Verfahren ist gemeinsam, daß die Sperrschichten im wesentlichen SiO_2 enthalten, das sich nachteilig nicht mit den gewünschten hohen Beschichtungsraten aufbringen läßt und das als Einzelschicht auch keine ausreichende Barrierewirkung z. B. gegen CO_2 aufweist.

In der US 5,041,303 wird die Herstellung von Barrierschichten gegen Gase und Dämpfe mittels eines mikrowellenerzeugten Plasmas beschrieben, wobei als Applikator zur Übertragung der Mikrowellen in die Reaktionskammer eine sogenannte "slow wave structure" wesentlich ist. Eigene Versuche mit dieser Vorrichtung haben jedoch ergeben, daß diese Art der Mikrowelleneinspeisung zu einer nicht erwünschten, nämlich ungleichmäßigen Beschichtung der Substrate neigt, so daß zwei dieser Vorrichtungen gegenläufig angeordnet werden müssen, um diesen Nachteil zu kompensieren und mit der zusätzlichen Maßnahme, daß das zu beschichtende Kunststoffmaterial an dieser doppelten slow wave structure vorbeibewegt werden muß. Die Lösungen sind unvorteilhaft im Sinne erhöhten Aufwands, da sich die bekannten Maßnahmen zur Erzeugung von gattungsgemäßen Barrierschichten insgesamt als zu aufwendig erweisen und damit nicht wirtschaftlich durchführbar sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das mit hoher Beschichtungsrate und geringem apparativem Aufwand die Herstellung einer transparenten, reißfesten Barrierschicht mit hoher Sperrwirkung gegen den Durchtritt von gasförmigen und/oder flüssigen Substanzen, wie z. B. Sauerstoff, Wasserdampf, insbesondere Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxid, auf Kunststoffmaterialien ermöglicht. Das Verfahren soll darüber hinaus die Möglichkeit bieten, bereits mit nur einer einzigen Barrierschicht die gewünschte Barrierewirkung zu erzielen.

Weiterhin soll eine nach diesem Verfahren hergestellte Barrierschicht geschaffen werden, die eine erhöhte Sperrwirkung im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Barrierschichten aufweist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe des Verfahrens dadurch gelöst, daß mittels eines mikrowellenangeregten PCVD-Verfahrens auf den zu beschichtenden Kunststoffmaterialien eine Barrierschicht aufgebracht wird, die aus mindestens einer im wesentlichen anorganischen Matrix, bestehend aus einem Oxid, vorzugsweise Silizium-, Bor-, Aluminium-, Magnesium-, Titan- oder Zinnoxid, einem Nitrid oder Oxinitrid, bevorzugt Siliziumnitrid oder Siliziumoxinitrid, oder einer aus diesen mit Phosphoroxid zusammengesetzten Mischverbindung und einem Kohlenstoffanteil besteht. Der Kohlenstoffanteil besteht typischerweise aus einer Kohlenwasserstoffverbindung. Er kann aber auch in anderer Form, z. B. als Carbid, in die Matrix eingelagert sein. Der Einbau von Kohlenstoff- bzw. von Kohlenwasserstoffkomponenten in die Matrix bewirkt vorteilhaft eine Erhöhung der Reißfestigkeit der Barrierschicht.

Eine besonders effektiv wirksame Barrierschicht ergibt sich mit den Merkmalen nach Patentanspruch 2, nämlich indem die Barrierschicht einen Anteil mindestens eines weiteren Metalls im folgenden "Zusatzmetall" genannt, aufweist. Als Zusatzmetall sind die Metalle Kupfer und/oder Zink vorgesehen. Andere Metallsorten werden erfindungsgemäß als Zusatzmetall ausgeschlossen.

Das zusätzlich in die Matrix eingebaute Kupfer- oder Zinkmetall hat die Funktion, die Sperrwirkung weiter zu verstärken. In welcher Art die Verbindung zwischen dem Zusatzmetall und der Matrix dargestellt ist, ist nicht im einzelnen verstanden. Es wird jedoch angenommen, daß das Zusatzmetall in Form einzelner Atome oder in Atomgruppen, die jeweils auch ionisiert sein können, größere Lücken innerhalb der Matrix besetzt und diese dergestalt ausfüllt, wodurch die Barriere Wirkung verbessert wird.

Ein zusätzlicher Vorteil der derartig hergestellten Barrierschicht entsteht dadurch, daß es erfindungsgemäß nicht erforderlich ist, eine annähernd reine anorganische Matrix herzustellen. Hierdurch kann der PCVD-Prozeß vorteilhaft mit einer höheren Beschichtungsrate gegenüber solchen der Herstellung reiner Matrizen durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß wird auch vorgeschlagen, eine Barrierebeschichtung aus mehreren, unterschiedlichen Matrizen mit unterschiedlichen Kohlenstoffanteilen und/oder unterschiedlichen Zusatzmetallen, die in unterschiedlichen Schichtanteilen vorliegen können, aufzubauen.

Die erfindungsgemäß hergestellte Schichtfolge besteht somit aus mindestens einer einzigen Schichtlage, welche mittels eines PCVD-Verfahrens hergestellt wird und wobei als Ausgangsstoffe

- a) mindestens eine genügend flüchtige Metall- oder Halbmetallverbindung, welche die Matrix bildet, und
- b) mindestens eine genügend flüchtige Kohlenstoffverbindung,

verwendet werden und wobei die Schicht unter Plasmaanregung mit Hilfe von Mikrowellen hergestellt wird.

Weitergebildete Barrierschichten, welche eine noch größere Sperrwirkung als die vorgenannten aufweisen, und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, bestehen erfindungsgemäß aus mindestens einer einzigen Schichtlage, welche mittels eines PCVD-Verfahrens hergestellt wird und wobei als Ausgangsstoffe

- a) mindestens eine genügend flüchtige Metall- oder Halbmetallverbindung, welche die Matrix bildet, und
- b) mindestens eine genügend flüchtige Kohlenstoffverbindung und
- c) mindestens eine genügend flüchtige Verbindung mindestens eines weiteren Metalls, des Zusatzmetalls, welches aus Kupfer und/oder Zink besteht,

verwendet werden und wobei die Schicht unter Plasmaanregung mit Hilfe von Mikrowellen hergestellt wird.

Unter genügend flüchtigen Verbindungen werden solche Verbindungen verstanden, welche bei einer Temperatur von maximal 140°C einen Dampfdruck von größer als 0,2 mbar aufweisen.

Hierbei wird der Beschichtungsprozeß erfindungsgemäß so durchgeführt, daß die Barrierschicht insgesamt einen Kohlenstoffanteil von mindestens 1 Atom-% und maximal 10 Atom-%, bezogen auf alle Elemente außer Wasserstoff, und einen Anteil von Zusatzmetall in Höhe von mindestens 1 Atom-% und maximal 10 Atom-%, vorzugsweise zwischen 1 Atom-% und 6 Atom-%, enthält.

Bevorzugt werden die unter a) genannten Metall- oder Halbmetallverbindungen und die unter b) genannten Kohlenstoffverbindungen zusammen in Form einer chemischen Verbindung dem Plasma zugeführt. D. h. es wird mindestens eine metall- oder halbmetall-organische Verbindung, z. B. eine silizium-, bor-, aluminium-, magnesium-, titan- oder zinnorganische Verbindung als Schichtbildner eingesetzt.

Weiterhin wird vorgeschlagen, metall- oder halbmetallorganische Verbindungen zu verwenden, die frei von Halogenen, insbesondere frei von Chlor und Brom sind. Insbesondere soll auf den Einsatz von Metall- oder Halbmetallhalogeniden mit dem ansonsten erhöhten Aufwand für den Schutz der verwendeten Plasmabeschichtungsanlage, das Bedienungspersonals und der Umwelt verzichtet werden.

Bevorzugt besteht die flüchtige Zusatzmetallverbindung aus einer halogenfreien, metallorganischen Verbindung, beispielsweise einer Indium-, Blei-, Kobalt-, Eisen-, Mangan-, Chrom-, Nickel-, Vanadium-, Molybdän-, Wolfram-, Zirkonium- oder aus einer Hafnium- oder Cerorganischen Verbindung. Es ist weiterhin vorgesehen, eine der unter a) genannten Metallverbindungen auch als Zusatzmetall einzusetzen. Auch ist die Verwendung von Metallcarbonylen oder Zusatzmetallcarbonylen erfindungsgemäß möglich.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Barrierschicht auf Kunststoffmaterialien weisen diese während der Dauer des Beschichtungsprozesses vorteilhaft eine Substrattemperatur nahe der Raumtemperatur auf.

Eine bessere Barriere Wirkung der Schicht läßt sich dadurch erzielen, daß das Kunststoffmaterial vorgewärmt wird und im erwärmten Zustand beschichtet wird oder daß der Beschichtungsprozeß derartig geführt wird, daß das Kunststoffmaterial durch die Einwirkung des Plasmaprozesses selbst erwärmt wird. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt hierbei zwischen 50°C und 110°C. Die optimale Substrattemperatur ist dabei einerseits abhängig von der Temperaturstabilität des Substratmaterials und andererseits von der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Beschichtung und des Substratmaterials.

Weiterhin wird vorgeschlagen, die Substrate 2-seitig zu beschichten, wodurch die Sperrwirkung der beschichteten Substrate vorteilhaft erhöht wird (siehe Patentanspruch 5).

Weiterbildende Merkmale des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens sind in den übrigen der Unteransprüchen 2 bis 7 und Merkmale der erfindungsgemäßen Barrierschicht in den übrigen der Unteransprüchen 8 bis 11 angegeben.

Die Erfindung wird im folgenden anhand in Figuren dargestellter, besonders bevorzugter Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine Querschnittsansicht einer erfindungsgemäßen einlagigen Barrierschicht auf einem Kunststoffsubstrat,

Fig. 2 die Querschnittsansicht einer erfindungsgemäßen, aus drei Einzelschichten bestehenden Barrierschicht auf einem Substrat und

Fig. 3 eine Querschnittsansicht einer Beschichtungsvorrichtung zum Abscheiden von erfindungsgemäßen PCVD-Barrierschichten auf Behälteraußenflächen im Längsschnitt.

Die in Fig. 1 dargestellte Barrierschicht 4 besteht aus einem einlagigen Schichtauftrag, welcher mittels eines PCVD-Beschichtungsverfahrens auf einem Kunststoffsubstrat 2 abgeschieden ist. Die Zusammensetzung der Barrierschicht 4 wurde mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) quantitativ bestimmt und weist eine Zusammensetzung von 30 Atom-% Silizium, 65 Atom-% Sauerstoff, 2 Atom-% Kohlenstoff und 3 Atom-% Kupfer oder Zink als Zusatzmetall auf. Eventuell vorhandene Wasserstoffanteile in der abgeschiedenen Schicht 4 werden durch die XPS-Analyse allerdings nicht erfaßt. Die Schichtdicke der einlagigen Barrierschicht 4 beträgt 45 nm.

Ein mehrlagiges Schichtensystem 12 ist in Fig. 2 dargestellt. Hierzu wurden auf einem Kunststoffsubstrat 2 die einzelnen Barrierschichten 6, 8, 10 nacheinander mittels eines PCVD-Verfahrens abgeschieden. Die quantitative Zusammensetzung der Schichten 6, 8, 10 wurde mittels XPS gemessen. Die Element-Zusammensetzung ohne Berücksichtigung der Wasserstoffanteile der einzelnen Schichten 6, 8, 10 ist in Atom-% in der nachstehenden Tabelle 1 aufgelistet. Weiterhin ist der Tabelle 1 die Dicke der Einzelschichten 6, 8, 10 wie gemessen zu entnehmen.

Tabelle 1

Schicht	Si	O	C	Sn	Zn	Dicke [nm]
6	35	55	9	—	1	35
8	—	61	7	32	—	15
10	30	63	2	—	5	20

Bei dem sowohl in Fig. 1 als auch Fig. 2 verwendeten Substrat 2 handelt es sich um aus PET (Polyethylenterephthalat) bestehende Kunststoffolie.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich die hier vorgeschlagenen Schichten auch auf die Wandflächen von aus Kunststoff bestehenden Behältern, z. B. Getränkeflaschen, aufbringen.

In Fig. 3 ist eine zur Herstellung von Barrierschichten auf Flaschen geeignete Beschichtungsvorrichtung dargestellt, mittels welcher die Außenflächen von einem eine Öffnung 17 aufweisenden Behälter 16 mittels eines plasmagestützten PCVD-Verfahrens zu beschichten sind. Die Beschichtungsvorrichtung umfaßt eine evakuierbare Beschichtungskammer 22, welche durch in die Kammerwand 28 eingelassene Abpumpstutzen 48a, 48b mittels in der Fig. 3 nicht dargestellter Vakuumpumpen evakuierbar ist. Zum Beschicken der Beschichtungskammer 22 weist diese eine Bodenöffnung 19 auf, welche mittels eines Deckels 30 verschließbar ist, der auf einem Dichtungselement 32 an der Kammerwand 28 anliegt und die Beschichtungskammer 22 vakuumdicht abschließt.

Zum Beschichten der Außenfläche 18 des Behälters 16 wird dieser über die Bodenöffnung 19 in die Beschichtungskammer 22 eingebracht und die Beschichtungskammer 22 anschließend vakuumdicht verschlossen. Der Behälterhals ist konisch zulaufend und weist öffnungsseitig ein Außengewinde auf (siehe Fig. 3). Der Behälter 16 wird mit seiner Öffnung 17 in einem Dichtkopf 34 fixiert und liegt mit seiner umlaufenden, öffnungsseitigen Dichtfläche 46 an einem im Dichtkopf 34 angeordneten Dichtungselement 36 an. Um einen gegenüber dem Innenraum der Beschichtungskammer 22, d. h. dem Behälterinnenraum 24, vakuumdichten Übergang zum Behälterinnenraum 24 zu gewährleisten, wird der Behälter 16 an einem am Behälter 16 angeformten, vorzugsweise umlaufenden Kragen 44 gegen das Dichtungselement 36 gepreßt, wobei der Behälter 16 mittels Betätigungsstangen 50a, 50b, Verriegelungselementen 52a, b und zugeordneten, am Dichtkopf 34 fixierter Wipplager 54a, b angepreßt wird.

Zum Zünden eines Plasmas im Behälterinnenraum 24 wird in diesem über Gaseinlässe 38, 40 ein Prozeßgas eingelassen, wobei der für die Zündung des Plasmagases und den Betrieb des Plasmas benötigte Gasdruck von ca. 22 Pa eingestellt wird. Dieses Prozeßgas besteht aus Anteilen von Tetramethyldisiloxan, Sauerstoff und Zinkacetylacetonat, vorzugsweise aus 15% Tetramethyldisiloxan, 77% Sauerstoff und 8% Zinkacetylacetonat. Zum Zünden des Plasmas wird Mikrowellenstrahlung MW einer Wechselfrequenz von 220 MHz bis 22 GHz über eine Wellenleiteranordnung 48, welche im wesentlichen coaxial durch die Behälteröffnung 17 in den Behälter hineinragt, in den Behälterinnenraum 24 eingeleitet. In dem Behälterinnenraum 24 ist Atmosphärendruck eingestellt, der außerhalb des Zündbereiches des in dem Behälterinnenraum 24 befindlichen Gases liegt. Die Mikrowellenstrahlung MW wird im Behälterinneren 24 und vom Behälter 16 selbst nicht absorbiert und gelangt nahezu vollständig in den Behälterinnenraum 26, in welchem der geeignete Zündgasdruck des Prozeßgases eingestellt ist. Hierdurch wird bewirkt, daß das Plasma ausschließlich in dem Behälterinnenraum 26 zündet und die plasmagestützte plasmachemische Schichtabscheidung ausschließlich auf der Außenfläche 18 des Behälters 16 erfolgt.

Der Beschichtungsprozeß erfordert eine Plasmabrenndauer von ca. 12 Sekunden und wird durch das Abschalten der Mikrowelleneinstrahlung MW und/oder durch Unterbrechung der Zufuhr des Prozeßgases beendet. Im Anschluß an den Beschichtungsprozeß wird der Behälterinnenraum 26 über die Gaseinlässe 38, 40 belüftet und der Behälter 16 durch die Öffnung 19 entnommen.

Bezugszeichenliste

- 2 Kunststoffsubstrat
- 4 Barrierschicht
- 6 Barrierschicht
- 8 Barrierschicht

10 Barrierschicht	
12 Schichtsystem	
16 Behälter, Hohlkörper	
17 Öffnung	
18 Außenfläche	5
19 Bodenöffnung	
20 Innenfläche	
22 Beschichtungskammer	
24 Behälterinnenraum	
26 Behälteraußenraum, Plasmaprozeßraum	10
28 Kammerwand	
30 Deckel	
32 Dichtungselement	
34 Dichtkopf	
36 Dichtungselement	15
38 Gaseinlaß	
40 Gaseinlaß	
42 Außengewinde	
44 Behälterkragen	
46 Dichtfläche	20
48 Wellenleiter, Antenne	
50a, b Betätigungsstange	
52a, b Verriegelungselement	
54a, b Wipplager	
MW Mikrowellenstrahlung	25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Barrierschichten für gasförmige und/oder flüssige Substanzen auf Substraten, insbesondere Kunststoffsubstraten, mittels eines plasmagestützten Gasphasenabscheideverfahrens, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf dem Substrat (2) mindestens eine Schichtlage (4, 6, 8, 10) einer anorganischen Schichtsubstanz mit einer Matrix bestehend aus einer Oxidverbindung oder aus einer Nitridverbindung sowie Kohlenstoffanteilen abgeschieden wird. 30
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtlage (4, 6, 8, 10) Kupfer und/oder Zink als Zusatzmetall aufweist. 35
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierschicht aus mindestens zwei Einzelschichten (6, 8; 8, 10; 6, 10) besteht, welche sich in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung unterscheiden.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß optisch transparente und/oder mikrowellentransparente Barrierschichten (4, 6, 8, 10) aufbringbar sind. 40
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate (2) ein- oder beidseitig beschichtet werden.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem zur Erzeugung der Barrierschichten (4, 6, 8, 10) eingesetzten Plasma mittels elektromagnetischer Strahlung, vorzugsweise mittels Mikrowellenstrahlung Energie zugeführt wird. 45
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Plasmaträgergas ein Edelgas verwendet wird.
8. Barrierschicht aufgebracht auf Substraten, vorzugsweise Kunststoffsubstraten, nach mindestens einem der Verfahrensansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch mindestens eine Einzelschichtlage (4, 6, 8, 10), welche eine anorganische Schichtsubstanz mit einer matrixbildenden Struktur aufweist, die eine Oxidverbindung oder eine Nitridverbindung enthält und Kohlenstoff sowie Metall oder eine Metallverbindung aufweist. 50
9. Barrierschicht nach Anspruch 8, bestehend aus mindestens zwei Einzelschichten (6, 8), welche jeweils eine unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen.
10. Barrierschicht nach Anspruch 8 und/oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierschicht (4, 6, 8, 10) auf einer Kunststoffolie oder der Außenfläche (18) oder der Innenfläche (20) oder der Außenfläche (18) und der Innenfläche (18) eines Behälters (16) abgeschieden ist. 55
11. Barrierschicht nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtlage (4, 6, 8, 10) ein Zusatzmetall aufweist, welches aus Kupfer und/oder Zink besteht.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

60

65

- Leerseite -

FIG.1

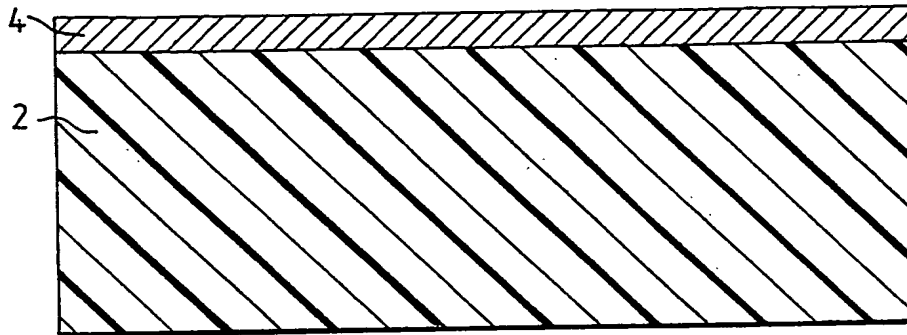
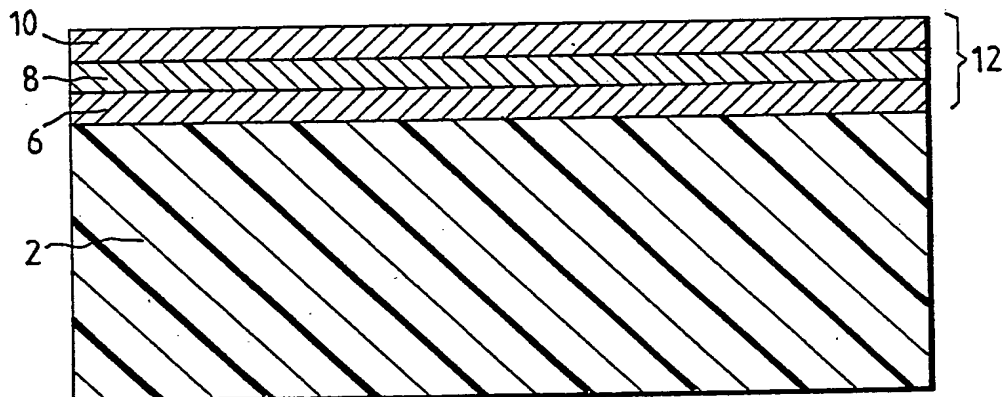
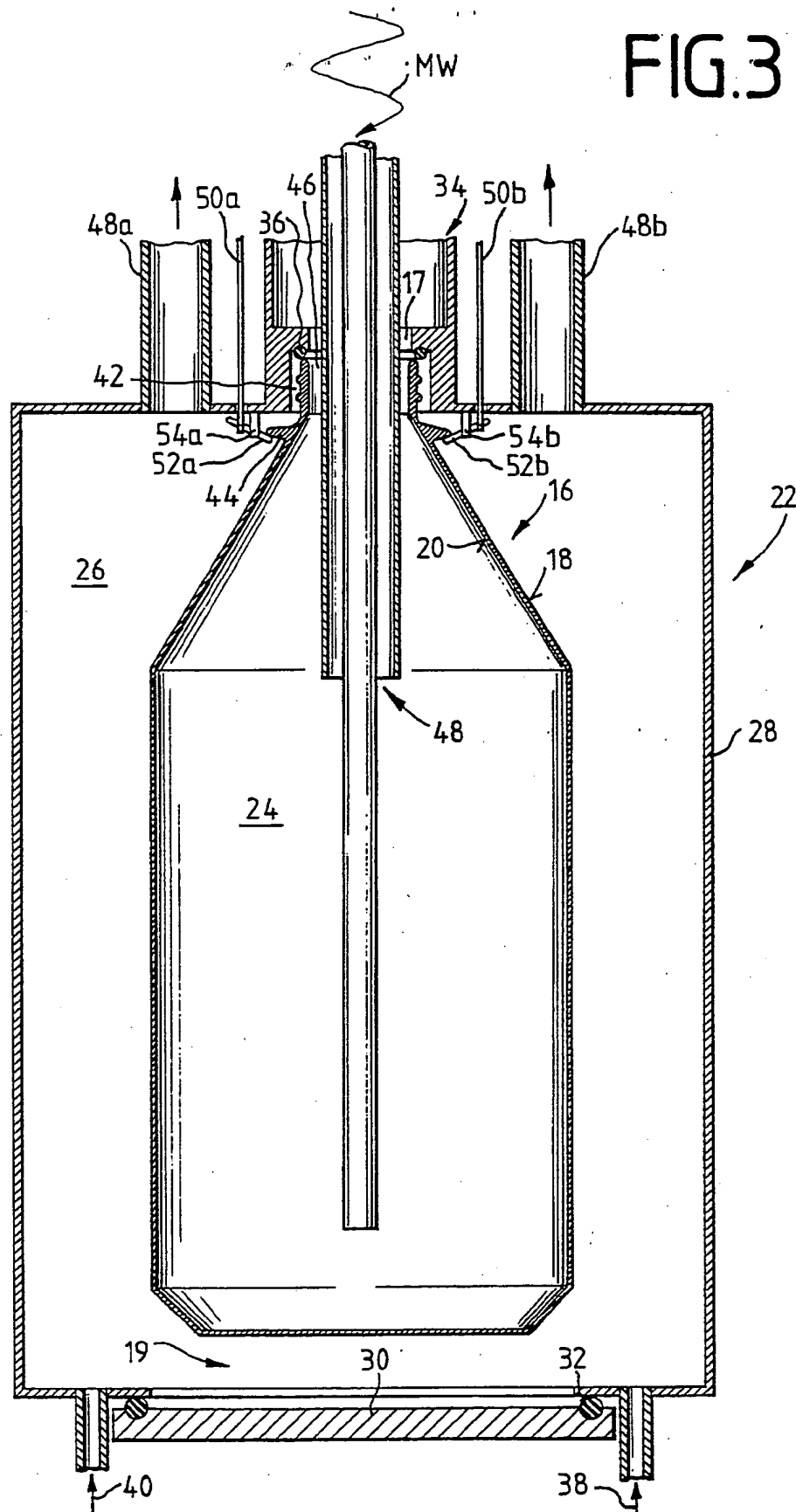


FIG.2





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)